Energy, Mines and Resources Canada | Énergie, Mines et Ressources Canada

CANMET

Canada Centre for Mineral and Energy Technology | Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

RAPPORT DE STAGE: DIFFRACTION DES NEUTRONS

Maryse Gilbert
Université de Sherbrooke

Décembre 1985

Project MRP-3.0.6.9.02
Analytical Methodology

This document is an unedited interim report prepared primarily for discussion and internal reporting purposes. It does not represent a final expression of the opinion of the Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET)

Ce document est un rapport provisoire non révisé et rédigé [illegible] de discussion et de documentation interne. Il ne constitue pas une déclaration définitive de l'opinion du Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie (CANMET)

30pp

MINERALS RESEARCH PROGRAM
MINERAL SCIENCES LABORATORIES
DIVISION REPORT 85-161(IR) (E&F)

MICROMEDIA

APR 23 1986

RAPPORT DE STAGE: DIFFRACTION DES NEUTRONS

par

Maryse Gilbert

RÉSUMÉ

Le programme de raffinement de Rietveld permet de préciser, grâce aux spectres obtenus lors de la diffraction des neutrons par des cristaux, les valeurs des paramètres structuraux propres à l'échantillon observé. Ici, le jarosite de potassium, ayant une structure hexagonale et un manque de 10 % de potassium, a été étudié. Bien que les mesures aient été prises à 80°K (au-dessus de la température de Néel = 60°K), le spectre révèle la présence de 2 pics d'origine magnétique. Cependant, même en ignorant ces 2 régions du spectre, le profile calculé ne coincide pas parfaitement (R = 25.48 %) et ceci de façon plus prononcée entre les réflections (2,2,0) et (1,3,4). Cette dernière observation a aussi été notée sur un autre profile du jarosite de potassium à 10°K, calculé à l'aide d'un programme similaire à celui de Rietveld.

Remerciements

Sans le support de toute l'équipe de recherche en physique de l'état solide du ministère d'Énergie, Mines et Ressources, la réalisation de cette étude aurait été très ardue.

Je tiens à remercier tout spécialement Robert Tremblay pour ses nombreux et judicieux conseils, ainsi que mon superviseur M. Townsend.

PROGRESS REPORT: NEUTRON DIFFRACTION

by

Maryse Gilbert

ABSTRACT

The Rietveld profile refinement program makes it possible to specify, by means of spectra obtained during the diffraction of neutrons by crystals, the values of the structural parameters of a given sample. In this case, potassium jarosite with a hexagonal crystal structure and a 10% potassium deficiency was studied. Although the measurements were taken at 80°K (above the Néel temperature = 60°K), the spectrum reveals the presence of two peaks of magnetic origin. Even if these two regions of the spectrum are disregarded, however, the measured profile does not correlate perfectly (R = 25.48%), and the divergence is more pronounced between reflections (2,2,0) and (1,3,4). The same observation was also made on another profile of potassium jarosite at 10°K, measured using a program similar to that of Rietveld.

INTRODUCTION

C'est vraiment depuis le XVII^{e} siècle que les premières théories concernant la structure des différents cristaux, furent établies. Les croyances étaient alors qu'une répétition régulière de blocs identiques, formait la structure du cristal.

Au XIX^{e} siècle les minéralogistes ont découvert qu'une certaine indexation des cristaux par rapport à la direction de leurs faces, se traduisait par des nombres entiers. Suivirent d'autres développements mathématiques par Hauy, prouvant qu'un arrangement périodique tridimensionnel de particules, pouvait être décrit par cette indexation avec des nombres entiers. Ensuite, Seeber a proposé que les blocs identiques constituant le cristal soient de petites sphères ayant des forces d'interaction attractives et répulsives, permettant ainsi l'équilibre de l'arrangement.

La date la plus importante dans le développement de la cristallographie est sûrement juin 1912, où Laue, Friedrich et Knipping présentèrent une publication sur "L'interférence avec des rayons Rontgen". Laue y développa la théorie concernant la diffraction de ces rayons par un arrangement périodique d'atomes tandis que ses deux confrères furent les premiers à l'observer expérimentalement. Ils ont donc réussi à démontrer que les rayons-X sont bien des ondes et à prouver qu'un arrangement périodique d'atomes compose les cristaux. Un an plus tard, Bragg établissait, grâce à cette nouvelle méthode, la structure cristalline de quelques solides: le KCl, NaCl, KBr et le KI. Ces expériences ont provoqué l'établissement d'une théorie et de définitions dont les plus pertinentes pour l'étude en cours sont résumées dans l'appendice 1.

Enfin, on avait découvert un moyen d'explorer la structure cristalline afin d'en déterminer la géométrie: les positions relatives des différents points du réseau.

Les progrès théoriques et technologiques du XX^{e} siècle ont permis l'amélioration de cette méthode et aussi l'élaboration d'autres techniques d'investigation telles: les spectroscopies Mossbauer et Raman, les microscopes électroniques (pour un faisceau principal de réflection ou pour les électrons d'Auger), ainsi que la diffraction de neutrons.

LA DIFFRACTION DES NEUTRONS

C'est de cette dernière méthode dont il est sujet dans le présent texte. Tout comme avec les rayons-X, la diffraction des neutrons perment de sonder la géometrie d'un cristal, mais d'une façon plus précise car pour les neutrons, la fonction de dispersion sur les noyaux, est plus grande que celle des rayons-X. De plus, les neutrons possèdent un spin, ce qui leur permet d'interagir avec les moments magnétiques des atomes.

Lors de l'expérience, peuvent être utilisés des cristaux simples ou des poudres. Pour certains types d'échantillons, la croissance d'un cristal suffisamment gros pour être utilisé avec la premiere méthode est facilement réalisable. Cependant, cela s'avère très difficile voir même impossible dans certains cas; l'utilisation de poudres est alors nécessaire. Peu importe l'échantillon, la préparation d'une poudre est toujours plus simple. Cependant, cette méthode complique les spectres obtenus et l'analyse qui s'en suit.

En 1967, Rietveld propose donc une méthode de raffinement des paramètres structuraux des cristaux à partir des spectres de diffraction des neutrons par des poudres. Cette nouvelle technique très générale s'applique en principe à toutes les sortes de cristaux. En effet, puisque les poudres sont si facilement préparées pour n'importe quel échantillon, cela suggère donc l'importance de la versatilité d'un programme d'analyse.

Celui de Rietveld, se révéle être un outil presque indispensable pour quiconque veut investiguer des structures cristallines non seulement d'un point de vue géométrique, mais aussi du côté de la structure magnétique. C'est exactement pour ces raisons que le programme de Rietveld est utilisé dans les laboratoires gouvernementaux par les chercheurs en physique de l'état solide, rattachés au ministère d'Énergie, Mines et Ressources. En effet, du côté minier on a tout intérêt de recourir aux diverses méthodes d'investigation afin d'approfondir les connaissances sur les minéraux et les matériaux connexes. Cela pourrait permettre d'établir d'autres techniques d'extraction ainsi que d'éventuelles utilisations industrielles.

DESCRIPTION DU PROGRAMME RIETVELD

Comme il fut mentionné ultérieurement, Rietveld a substitué la méthode expérimentale du cristal simple, pour celle des poudres fines. Cette substitution requiert donc de nouvelles techniques d'analyses car les spectres obtenus lors de la diffraction des neutrons sur ces échantillons, sont très différents.

Afin de décortiquer l'information contenue dans ces spectres, Rietveld propose donc de mettre de côté l'idée de séparer chacune des réflections de Bragg, et de plutôt se concentrer sur leur position exacte et sur le profile détaillé du patron de diffraction.

En ressemblant les paramètres pouvant influencer le profile du spectre, tels: la distribution spectrale du faisceau de neutrons, la distribution des grains de poudre sur le monochromateur, la fonction de transmission des fentes, la forme de l'échantillon et les dimensions de sa granulation, on arrive au fait plutôt empirique, que le pic ainsi déterminé a presque exactement une allure gaussienne. En acceptant cette forme gaussienne pour chaque réflection de Bragg, peut alors être bâti une équation décrivant sa contribution au profile pour un angle donné.

Comme ses prédécesseurs, Rietveld a noté l'assymétrie des pics pour les petits angles. Cette assymétrie appelée par Klug et Alexander (1959): effet de divergence verticale, est due principalement aux dimensions finies des fentes et de l'échantillon. Elle a pour effet de déplacer le maximum d'un pic vers un angle inférieur, et d'introduire une légère assymétrie à la forme gaussienne du pic. Rietveld a proposé un facteur de correction semi-empirique qui a les mêmes effets, sans toutefois changer la surface sous la courbe.

Mises à part les dimensions finies du montage expérimental, le programme Rietveld considère aussi les facteurs de structure et l'orientation préférentielle de certaines poudres. De plus, étant donné la chute rapide d'une gaussienne, les queues de chacun des pics sont tronquées de part et d'autre du maximum, à 1.5 fois leur largeur à la mi-hauteur. Évidemment, il y a un facteur de correction dont l'effet augmente lorsque l'on se déplace vers les petits angles, qui tient alors compte de l'assymétrie de la forme gaussienne. Même après avoir tronqué, il peut y avoir des chevauchements des pics voisins; le programme tient également compte de cela.

Bien entendu, la méthode de Rietveld comporte désavantages et avantages. Par exemple, il y a perte d'information lorsque deux ou plusieurs pics coincident exactement au même angle de Bragg.

En plus de la préparation des échantillons, la prise de mesure est beaucoup plus rapide (moins de 24 h) avec la méthode des poudres. Cela représente plusieurs avantages au niveau des coûts d'opérations, et permet aussi de tenir compte des conditions de température et de pression. L'extinction est amoindrie en utilisant une poudre, de même que la contribution due à la

diffusion diffuse ("diffuse scattering"). La diffraction des neutrons procure des résultats plus précis concernant la position des atomes, particulièrement pour les atomes légers tel l'hydrogène.

Le programme de Rietveld est divisé en sous-programmes qui exécutent certaines étapes de l'analyse. Afin de bien structurer tout cela, il est plus simple de se référer à un groupe de programmes qui, lorsqu'on les considère tous, donnent des résultats similaires à ceux obtenus avec Rietveld. Ces petits programmes sont: PICFIT, POWLSQ, DSPACE, HWFIT, NEUFIT et MAGFIT. Voici la description de leur action:

PICFIT: Ce programme exécute le lissage des pics du spectre. Il évalue d'abord le bruit, puis ensuite, calcule des gaussiennes avec la méthode des moindres carrés afin des les ajuster le mieux possible au spectre expérimental.

POWLSQ: Celui-ci raffine les valeurs des paramètres de la cellule unité.

DSPACE: Ici, la distance d est calculée jusqu'à l'angle 2θ qui correspond à la valeur minimum de d, selon l'équation:

$$1/d^2 = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk \quad (1)$$

où h, k et l sont les indices de Miller; A,B,C,D,E,F: les paramètres de la cellule.

HWFIT: Avec l'équation (2): $(HW)^2 = U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W$; on trouve la distribution des largeurs des pics par rapport à l'angle θ.

NEUFIT: En utilisant la méthode des moindres carrés, ce programme tente d'ajuster la position des atomes dans une structure cristalline hexagonale. Il évalue d'abord le facteur R qu'il tente par la suite de diminuer en ajustant les variables flottantes.

MAGFIT: Ce programme a pour but de lisser les pics d'origine magnétique contenus dans le spectre, en ajustant, avec la méthode des moindres carrés, le moment magnétique d'un arrangement prédéterminé de spins.

Dans le but de simplifier et surtout de clarifier l'utilisation du programme Rietveld, il fut subdivisé en deux parties; la première prépare les données, l'autre opère le raffinement.

Poursuivant l'analogie avec les programmes similaires, la partie initiale correspond donc aux quatres premiers: PICFIT, POWLSQ, DSPACE, HWFIT. Cette section corrige par rapport au bruit, le profile des intensités mesurées Y(I). Elle détermine aussi quelles sont les réflections pouvant contribuer théoriquement (i.e., celles situées à moins de 1.5*HW de chaque côté de $2\theta_i$) à l'intensité Y(I), dont la valeur est donnée par:

$$Y(I) = YY(I) - BAC(I) \qquad (3)$$

où Y(I) est l'intensité de la i-ème réflection
YY(I) est l'intensité de la i-ème réflection mesurée expérimentalement
BAC(I) est la valeur du bruit pour la i-ème réflection

Le bruit est évalué par interpolation linéaire, à partir de valeurs de bruit estimées pour quelques angles et qui doivent être insérées dans le fichier d'entrée. À l'intensité corrigée Y(I) est ensuite associé un poids statistique WW(I) = 1/YY(I).

Ces résultats sont nécessaires au fonctionnement de la seconde partie, donc le fichier créé ici, sera utilisé lors du processus de raffinement.

Dans la seconde partie s'effectue l'essentiel du programme; tous les calculs par la méthode des moindres carrés y sont exécutés. Les paramètres alors utilisés se subdivisent en deux groupes, le premier comprenant ceux associés au profiles

U,V,W: paramètres apparaissant dans l'équation (1)
Z: le point zéro du détecteur
A,B,C,D,E,F: paramètre de la cellule cristalline selon l'équation (3)
P: paramètre d'assymétrie
G: paramètre d'orientation préférentielle

et le second groupe comprend ceux qui correspondent à la cellule unité assymétrique:

C: facteur global d'échelle, répondant à l'équation:

$$Y(CALL) = C*Y(OBS) \qquad (4)$$

Q: paramètre global de température

X(I), Y(I), Z(I): coordonnées fractionnaires du i-ème atome dans la cellule assymétrique

BB(I): paramètre de température isotropique du i-ème atome

N(I): nombre d'occupation du i-ème atome

K(X,I), K(Y,I), K(Z,I): composantes du vecteur magnétique du i-ème atome dans la cellule unité assymétrique

Afin de retrouver le contenu de la cellule unité complète, il faut, en plus de celui décrit pour la cellule unité assymétrique, une série d'opérations de symétrie permettant de générer le reste des positions et des vecteurs magnétiques. Une liste de données formant des vecteurs de translation et des matrices de rotation doit être rajoutée au fichier des données d'entrée.

Tous les paramètres mentionnés ultérieurement (cela ne comprend pas les opérateurs de symétrie) sont alors placés dans une matrice X(I,J).

Finalement le raffinement prend place. Les calculs ont pour but de minimiser l'équation suivante, jusqu'au critère de convergence désiré et cela dans un nombre limite d'itérations:

$$M = \text{SUMI}\ (WW(I)*(Y(I,OBS) - (1/C)*Y(I,CALC))**2) \qquad (5)$$

Puisque le programme de Rietveld en est un de raffinement, cela exige que chaque paramètre se voit initialement attribué une valeur approximative.

La valeur de l'incrément ajouté à chacun de ces paramètres placé dans X(I,J), est contrôlée par un code qui leur est propre. S'il est nul ou absent, le paramètre demeurera fixe tout au long du raffinement. Les relations décrites par les codes sont des relations linéaires simples. Il faut d'abord associer à tous les paramètres variables dans X(I,J), une variable flottante G(P), où P = 1 jusqu'à SIZE(nombre maximum de paramètres flottants et indépendants).

Par exemple, si la position d'un atome est décrite telle que (X,ZX, Z), alors X(I) et Y(I) correspondent au même G(P) de base mais avec un multiple différent: X(I) = G(P), Y(I) = 2*G(P). En acceptant que X(I,J) = A*G(P) (A est entier et |A| <10), on peut introduire des relations simples entre X(I,J) et G(P) avec les codes décrits comme suit:

$$CX(I,J) = (10*P + ABS(A))*SIGN(A) \qquad (6)$$

Les nouveaux codes ainsi créés seront placés dans une matrice F(I,J) avec, bien entendu, les mêmes dimensions que X(I,J).

Il est aussi possible d'introduire dans le programme Rietveld, des relations linéaires plus complexes, ou des relations quadratiques. Les façons de procéder y sont un peu plus compliquées. Puisqu'elles ne furent pas utilisées dans cette étude, il n'est pas jugé nécessaire d'en fournir une explication plus élaborée.

Afin de juger quantitativement l'accord entre les intensités observées et calculées, deux tests sont exécutés après chaque itération. Premièrement, un test sur la convergence est effectué. Le programme vérifie alors s'il a dépassé le critère de convergence qu'il lui fut assigné.

Le second test consiste à calculer les facteurs R qui chacun détermine une sorte de pourcentage d'erreur entre les différentes intensités observés et calculés. Il y a un facteur R total, un pour les réflections nucléaires, un pour les réflections magnétiques et un dernier pour le profile. L'équation générale est:

$$R = 100 * \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o \qquad (7)$$

Le programme calcule aussi un R théorique:

$$R(\text{expected}) = 100 \left((N-P+C)/\Sigma WW(I) \{Y(I,OBS)\}^2\right)^{1/2} \qquad (8)$$

où (N-P+C) est le nombre de degrés de liberté. Idéalement, si le spectre calculé s'ajuste parfaitement au spectre observé; R(total) = R(expected). Plus la différence entre ces deux valeurs est grande moins bon est le lissage. Dans ce cas, les paramètres calculés seront peu significatifs.

L'UTILISATION DU PROGRAMME ET PROBLÈMES RENCONTRÉS

Afin de pouvoir expérimenter les divers aspects que présente le programme de Rietveld, un échantillon de jarosite de potassium a été choisi. Les mesures furent prises à 10°K, en deça de la température de Néel (T_N = 60°K; température sous laquelle l'échantillon devient antiferromagnétique); le spectre comprend donc des pics d'origine nucléaire et magnétique.

Le premier essai fut un échec, mais permit au moins de constater la grande sensibilité. N'ayant donc pas réussi à parcourir entièrement le programme à la première tentative, le doute fut porté sur les systèmes d'axes. En effet, le jarosite de potassium a une structure hexagonale, soit deux angles de 90° et un de 120° entre ses trois axes, ce qui peut occasionner une formulation différente tant qu'à l'entrée et au traitement des données.

Pour les tentatives suivantes, le niveau de difficulté fut abaissé. Alors furent considérées les données pour le même type d'échantillon, mais pour une température de 80°K. Cela a pour effet de réduire en par la moitié tous les paramètres de la cellule unité se rapportant à l'axe des Z, car le niveau de symétrie de cellule non magnétique est plus grand. Furent alors divisé par 2 les composantes Z des paramètres suivants: positions atomiques, indices de Miller pour les réflections, les dimensions de la cellule, matrice de rotation, ainsi que les nombres d'occupations.

Aussi, dans le but de réduire la difficulté, seulement la moitié du spectre fut initialement considérée. Finalement, après avoir surmonter quelques erreurs simples telles les "formats", tout le spectre fut soumis à l'analyse, ce qui a eu pour effet de mettre en évidence de nouveaux problèmes.

Trois troubles majeurs sont ressortis de cette première exécution complète: le facteur R(total) = 46.89 était beaucoup plus élevé que le R(expected) = 6.13; la valeur du facteur global de température était négative: ce qui n'a aucun sens physique; la courbe calculée s'ajustait très mal aux données expérimentales.

La prochaine étape fut de jouer avec les codes en laissant fixes ou flottants. Ces derniers furent avant tout revérifier et cela a forcé de nouveaux calculs pour changes les valeurs initiales des paramètres B(facteurs de température isotropique pour chacun des atomes).

Connaissant alors la grande sensibilité du programme, les changements imposés furent très lents. Seulement les positions des atomes, U, V, W (paramètres de mi-hauteur), les dimensions de la cellule, le point zéro et le facteur d'échelle étaient libres de flotter. Pour quelques essais, les paramètres finaux ont été reintroduits comme paramètres de départ et exécutés de nouveau. Cela leur a permis de converger lentement.

Les derniéres valeurs obtenues pour ces paramètres étant relativement stables, ont été fixées (exceptés Z et C) et c'est alors tous les B et le Q(facteur global de température) qui furent laissés flottants. Le programme

a semblé très sensible pour ces derniers paramètres car leur nombre a dû être réduit de moitié afin d'exécuter complètement le programme.

Bien que R(total) soit plus près de R(expected): 17.47 vs. 7.83, les résultats n'étaient pas valides puisque Q était négatif et que les B étaient soit négatifs, soit trop élevés (voir graphique 1).

De son côté, le graphique résultant montrait que seulement la pointe des pics fut ajustée. Des changements furent alors apportés au programme pour remplacer le coefficient responsable de la longueur des queues des gaussiennes. Après l'avoir remplacé par 2.5 où il y avait trop de chevauchement des pics, il fut ramené à sa valeur initiale de 1.5. Cette dernière a semblé satisfaisante après que le profile du bruit fut inclus sur le graphique; cela permit d'obtenir une trace sur le pic entier.

Ensuite, le nombre d'occupation du potassium a été laissé flottant avec les paramètres U, V, W, Z, et C. La valeur finale obtenue pour le nombre d'occupation du potassium n'était pas réaliste: N_K = .24196, car le potassium, en plus de sa position dans la cellule unité qui ne justifie pas ce nombre, accuse une absence sur 10 % des sites qu'il devrait occuper.

Dans le but de soutenir et d'assurer les résultats graduellement obtenus avec Rietveld, les programmes équivalents décrits plus haut, furent aussi exécutés. Ils ont permis de clarifier certains résultats puisque chacun d'eux assume une étape bien spécifique. Grâce à ces programmes, trois pics causés par le bruit furent mis en évidence. De plus, l'exécution de ceux-ci a permis d'utiliser leurs résultats comme valeurs initiales dans le programme de Rietveld, diminuant ainsi le nombre d'itérations requises puisqu'elles étaient presque exactes.

Enfin un graphique du jarosite de potassium à 10°K, obtenu avec ces programme équivalents (graphique 2), fut comparé avec le dernier graphique de ce même échantillon à 80°K obtenu avec Rietveld (graphique 3). Il fut alors évident que le second contenait aussi des pics d'origine magnétique mais avec des intensités inférieures par rapport au premier. Ces régions du spectre furent alors excluent du raffinement. Aussi, les valeurs de bruit furent vérifiées et quelques'unes changées.

Malgré cela, le facteur R(total) ne s'est pas beaucoup rapproché du R théorique. De plus, le paramètre Q final fut encore négatif. Enfin, ne comparant ce dernier graphique 4, avec celui à 10°K, il fut noté que la série de petits pics entre les réflections (2,2,0) et (1,3,4) était très mal ajustée

dans les deux cas. De même au cours des nombreux autres essais, cette région a toujours été particulièrement problématique.

CONCLUSIONS

Bien qu'il fut possible d'atteindre 17.47 comme valeur de R(total), le meilleur lissage réaliste obtenu, démontre un R(total) = 25.98 (graphique 5). Le profile calculé avec R(total) = 17.47 présentait des valeurs de Q et de B négatives au démesurées, ce qui imposa de fixer Q et B avec les valeurs initiales les plus basses possibles: tous nuls. Avec R(total) = 25.98, ont donc été libres de flotter toutes positions des atomes (exceptés Fe, K et les X et Y pour S1, S2, O1 et O2 qui servaient de références), les paramètres de mi-hauteur, les dimensions de la cellule, le point zéro et le facteur d'échelle.

Le graphique 5 résultant semble mieux s'ajuster pour les petits angles. En ce qui concerne le profile entre les réflections (2,2,0) et (1,3,4), il demeure très mauvais et la seule explication formulée spécifiquement pour cette région, est une non-linéarité de la courbe associée au bruit.

Pour ce qui est du graphique en général, le doute peut poser sur le bruit qui est très élevé pour cet échantillon, les valeurs initiales pour Q, B et possiblement aussi pour le nombre d'occupation du potassium. De plus, il pourrait s'avérer que les queues des gaussiennes soient coupées trop courtes et que la valeur de 1.5*HW (HW = largeur à la mi-hauteur) ait besoin d'être légèrement augmentée.

Dans le premier cas, le grand nombre d'atomes d'hydrogène présents dans la cellule unité, est le principal responsable. En effet, ces atomes légers produisent une "diffusion diffuse" ("diffuse scattering") et occasionnent ainsi un grand niveau de bruit qui noye une partie du signal. De plus, la défaillance en potassium fait en sorte que 10 % des sites qu'ils occupent normalement contiennent plutôt des molécules d'hydronium; H_3O^+, d'où une contribution supplémentaire au bruit. L'explication fournie ultérieurement pour la région entre les réflections (2,2,0) et (1,3,4), peut s'appliquer, pour des intensités moindres, à d'autres parties du spectre. En reprenant la même expérience, mais avec un échantillon contenant du deutérium au lieu de l'hydrogène, il serait sûrement intéressant de constater jusqu'à quel point le bruit serait diminué. Néanmoins, l'échantillon étudié actuellement produit de façon évidente un haut niveau de bruit et peut-être cela impose-t-il une limite tant qu'à la précision qu'il est alors permis d'obtenir.

En ce qui concerne Q et B, l'instabilité du programme vis-à-vis ces derniers reflète peut-être des valeurs initiales trop éloignées des valeurs réelles. C'est peut-être aussi une combinaison de cette explication et du trop haut niveau de bruit. À ces derniers pourrait aussi se joindre une mauvaise valeur initiale du nombre d'occupation du potassium. Dans tout cela, rien qu'une chose est sûre; les paramètres Q et B ne peuvent être inférieurs à zéro. Comme il fut mentionné, c'est la raison pour laquelle ils ont été fixés à zéro.

Enfin, puisque la certitude n'est pas complète par rapport à la validité du "facteur 1.5", vaut mieux le considérer comme une source possible d'erreur. En réalité, chaque pic de Bragg s'étend de $+\infty$ à $-\infty$. Dans le texte décrivant le programme Rietveld, il est mentionné que les queues des gaussiennes sont "arbitrairement" tronquées à 1.5 fois la largeur du pic à sa mi-hauteur. Au cours du traitement des données, deux pics voisins (ce sera plus évident pour des pics voisins car les contributions de pics éloignés sont très faibles étant donné la décroissance rapide de la forme gaussienne), peuvent voir leur intensité légèrement abaissée par rapport aux valeurs expérimentales. Cela peut donc également nuire au raffinement.

Somme toute, malgré l'écart plutôt élevé entre les R, on peut considérer les valeurs des positions, des dimensions de la cellule et du point zéro comme étant significatives. En effet, ces valeurs sont demeurées stables des derniers essais même si des changements importants furent apportés. On ne peut évidemment pas en dire autant des facteurs de température et par le fait même, des paramètres de mi-hauteur et du nombre d'occupation du potassium.

REFERENCES

1. Kittel, C. "Introduction to solid state physics"; New York, Wiley; 1967.

2. Bacon, G.E. "Neutron diffraction"; Oxford University Press; 1967.

3. International tables for X-ray crystallography; Birmingham, Kynoch press; Vol. I, p 266; 1969.

4. Menchetti, S. and Sabelli, C. in Neues Johrb. Mineral, Manatsh 9:406-417; 1976.

5. Van Laar, B. and Yelon, W.B. in Journal of Applied Crystallography 17:47-54; 1984.

6. Rietveld's paper. Netherlands.

7. AECL's paper. Chalk River.

APPENDICE 1

Les découvertes amenées par Laue et Bragg ont éxigé la création d'une théorie et de définitions nouvelles. Alors, on définit le cristal idéal comme étant une répetition régulière et infinie dans l'espace, de structures unitaires identiques ayant la forme d'un parallélépipède. Cette structure unitaire, la base est constituée d'un ou plusieurs atomes identiques ou différents, et est attachée à chacun des points du réseau.

Ce dernier est une abstraction mathématique représenté par une série de points r' agencés périodiquement dans l'espace et définis par l'équation suivante:

$$r' = r + n_1 a + n_2 b + n_3 c \qquad (9)$$

Les nombres $n_{1,2,3}$ sont des entiers arbitraires et a,b,c sont les vecteurs fondamentaux de translation qui définissent un réseau de façon à ce qu'il soit identique pour un observateur situé en r et pour un autre en r'. Donc, en résumé: RÉSEAU + BASE = STRUCTURE CRISTALLINE.

La cellule unitaire est un élément de volume minimal. On calcule le volume de cette cellule primitive avec l'équation:

$$V_c = |a \times b \cdot c| \qquad (10)$$

où a,b,c sont les vecteurs fondamentaux de translation qui servent aussi d'axes primitifs. Dans une telle cellule, la densité de point de réseau est égale à 1.

On peut, à partir de la cellule unité, reproduire le réseau entier à l'aide d'opérations de symétrie, telle l'opération de translation:

$$T = n_1 a + n_2 b + n_3 c \qquad (11)$$

L'opération par point est constituée d'opérations de réflection et de rotation. Avec ces operations de symétrie (par translation et par point) on peut reconstituer toutes les positions équivalentes d'une cellule unité à partir de la position d'un seul atome. Des calculs sont demontrés dans l'appendice 2.

Déterminer l'orientation et la position des plans d'un cristal est particulièrement important en ce qui concerne la diffraction par des cristaux. Pour définir un plan, il suffit d'en connaître trois points non-colinéaires. Si ces points sont situés sur les axes du cristal, par exemples (4,0,0), (0,1,0), (0,0,2), le plan pourrait être identifié tout simplement par: 4,1,2.

Le langage de la cristallographie a cependant amené une autre formulation pour les plans des cristaux; on utilise les indices de Miller (h,k,l). Afin de les établir, on trouve premièrement les points où le plan croise les axes a,b,c. Ensuite, on inverse ces nombres et on garde les trois entiers qui vont satisfaire le même dénominateur. En reprenant l'exemple ci-dessus, on obtient:

1° 4, 1, 2
2° 1/4, 1, 1/2
3° 1/4, 4/4, 2/4

d'où les indices de Miller: (h,k,l) = (1,4,2)

APPENDICE 2

Afin de se représenter les positions équivalentes calculées il est utile, voir même nécessaire de se référer aux figures 1 et 2.

Les matrices de rotations et les vecteurs de translation apparaissant dans les calculs qui vont suivre, proviennent de tables (3). La position à partir de laquelle les calculs ont été effectués est la position 1 dans la cellule 1.

Matrice de rotation			Vecteur de translation									
-1	1	0	1/2		0		-1/2					
-1	0	0	0	+	0	=	-1/2					<=> cellule 3; position 2
0	0	1	1/2		0		1/2					
0	-1	0	1/2		0		0					
1	-1	0	0	+	0	=	1/2					<=> cellule 1; position 3
0	0	1	1/2		0		1/2					
1	0	0	1/2		1/3		5/6					
0	1	0	0	+	2/3	=	2/3					<=> cellule 5; position 6
0	0	1	1/2		2/3		7/6					
-1	1	0	1/2		1/3		-1/2		1/3		-1/6	
-1	0	0	0	+	2/3	=	-1/2	+	2/3	=	1/6	<=> cellule 6; position 5
0	0	1	1/2		2/3		1/2		2/3		7/6	
0	-1	0	1/2		1/3		0		1/3		1/3	
1	-1	0	0	+	2/3	=	1/2	+	2/3	=	7/6	<=> cellule X2; position 4
0	0	1	1/2		2/3		1/2		2/3		7/6	
1	0	0	1/2		2/3		7/6					
0	1	0	0	+	1/3	=	1/3					<=> cellule X; position 9
0	0	1	1/2		1/3		5/6					
-1	1	0	1/2		2/3		-1/2		2/3		1/6	
-1	0	0	0	+	1/3	=	-1/2	+	1/3	=	-1/6	<=> cellule 4; position 8
0	0	1	1/2		1/3		1/2		1/3		5/6	
0	-1	0	1/2		2/3		0		2/3		2/3	
1	-1	0	0	+	1/3	=	1/2	+	1/3	=	5/6	<=> cellule 1; position 7
0	0	1	1/2		1/3		1/2		1/3		5/6	

Tableau 1 - Matrice X(I,J) des paramètres initiaux qui ont donné le graphique 5

Initial parameters

Atom	NTYP	MTYP	MROT	X	Y	Z	B	N	KX	KY	KZ
FE	1	0	0	.50000	0.00000	5.00000	0.00000	.50000	0.00000	0.00000	0.00000
K	2	0	0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	.16670	0.00000	0.00000	0.00000
S1	3	0	0	0.00000	0.00000	.30413	0.00000	.16667	0.00000	0.00000	0.00000
S2	3	0	0	0.00000	0.00000	-.30413	0.00000	.16667	0.00000	0.00000	0.00000
O1	4	0	0	0.00000	0.00000	.39112	0.00000	.16667	0.00000	0.00000	0.00000
O2	4	0	0	0.00000	0.00000	-.39112	0.00000	.16667	0.00000	0.00000	0.00000
O3	4	0	0	.22030	-.22030	-.05580	0.00000	.50000	0.00000	0.00000	0.00000
O4	4	0	0	-.22030	.22030	.05580	0.00000	.50000	0.00000	0.00000	0.00000
OH1	4	0	0	.13342	-.13342	.13408	0.00000	.50000	0.00000	0.00000	0.00000
OH2	4	0	0	-.13342	.13342	-.13408	0.0000	.50000	0.00000	0.00000	0.00000
H1	5	0	0	.19926	-.19926	.09878	0.00000	.50000	0.00000	0.00000	0.00000
H2	5	0	0	-.19926	.19926	-.09878	0.00000	.50000	0.00000	0.00000	0.00000

Overall scale factor = .10000

Overall temp. factor = 0.00000

Halfwidth parameters = 21200.0000 -16400.0000 4550.0000

Zeropoint = 7.800

Cell constants = .0249519 .0249519 .0034039 .0000000 .0000000 .0249519

Preferred orientation parameter = 0.000

Asymmetry parameter = 0.00000

Tableau 2 - Matrice F(I,J) des codes associés aux paramètres du tableau 1

Coding of variables

Atom	X	Y	Z	B	N	KX	KY	KZ
FE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S1	0.00	0.00	11.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S2	0.00	0.00	-11.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O1	0.00	0.00	21.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	-21.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O3	31.00	-31.00	41.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O4	-31.00	31.00	-41.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
OH1	51.00	-51.00	61.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
OH2	-51.00	51.00	-61.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H1	71.00	-71.00	81.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	-71.00	71.00	-81.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Overall scale factor = 91.00

Overall temp. factor = 0.00

Halfwidth parameters = 111.00 121.00 131.00

Zeropoint = 141.00

Cell constants = 151.00 151.00 101.00 0.00 0.00 151.00

Preferred orientation parameter = 0.00

Asymmetry parameter = 0.00

No constraint functions

CAPTIONS

Fig. 1 - Nomenclature des cellules

Les cases numérotées correspondent aux cellules unité dans un cristal. Le point central en (a) est le point (0,0,0) et en (b): (0,0,1)

Fig. 2 - Numératage des positions dans la cellule unité du jarosite de potassium

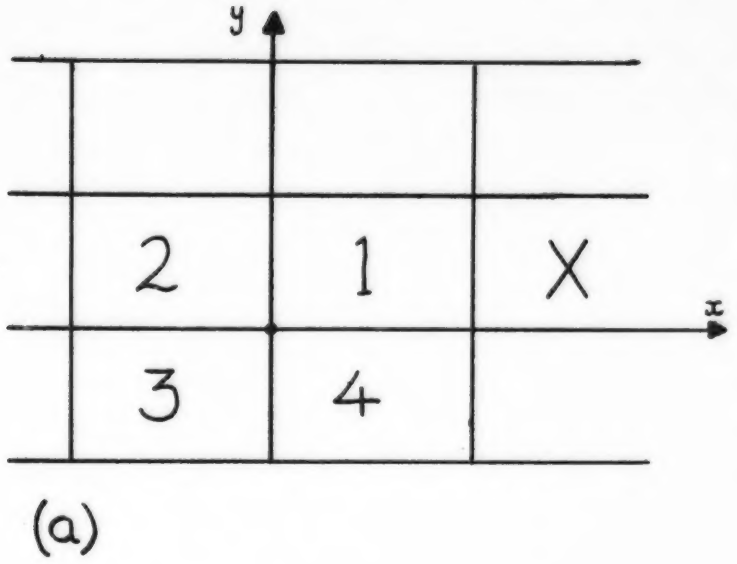
Graphique 1 - Jarosite de potassium à 80°K. R(total) est près de R(expected), mais les B et le Q sont négatifs, ainsi les résultats ne sont pas valides

Graphique 2 - Jarosite de potassium à 10°K. Les flèches indiquent les pics magnétiques présents aussi à 80°K

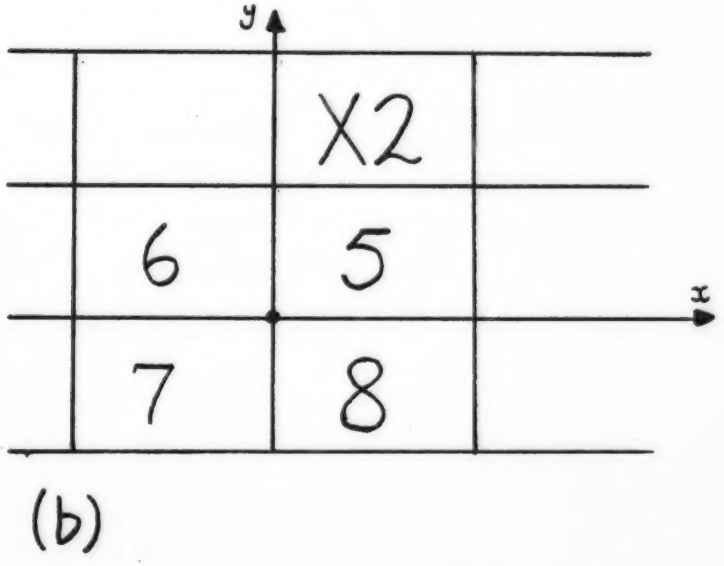
Graphique 3 - Jarosite de potassium avant d'exclure les pics d'origine magnétique

Graphique 4 - Jarosite de potassium après avoir exclus les pics d'origine magnétique

Graphique 5 - Jarosite de potassium à 80°K. Le meilleur lissage réaliste obtenu



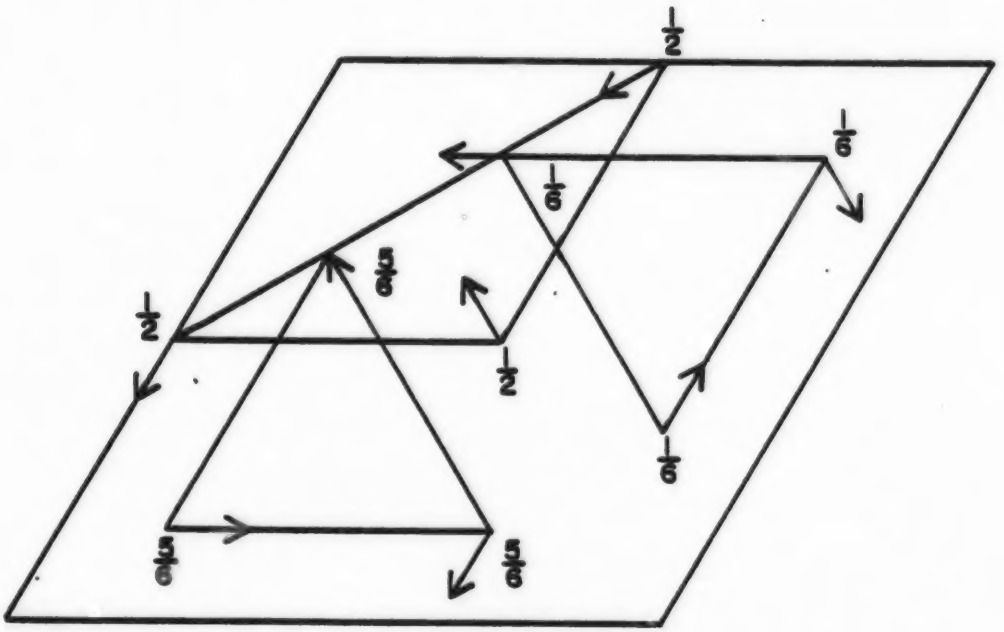
(a)



(b)

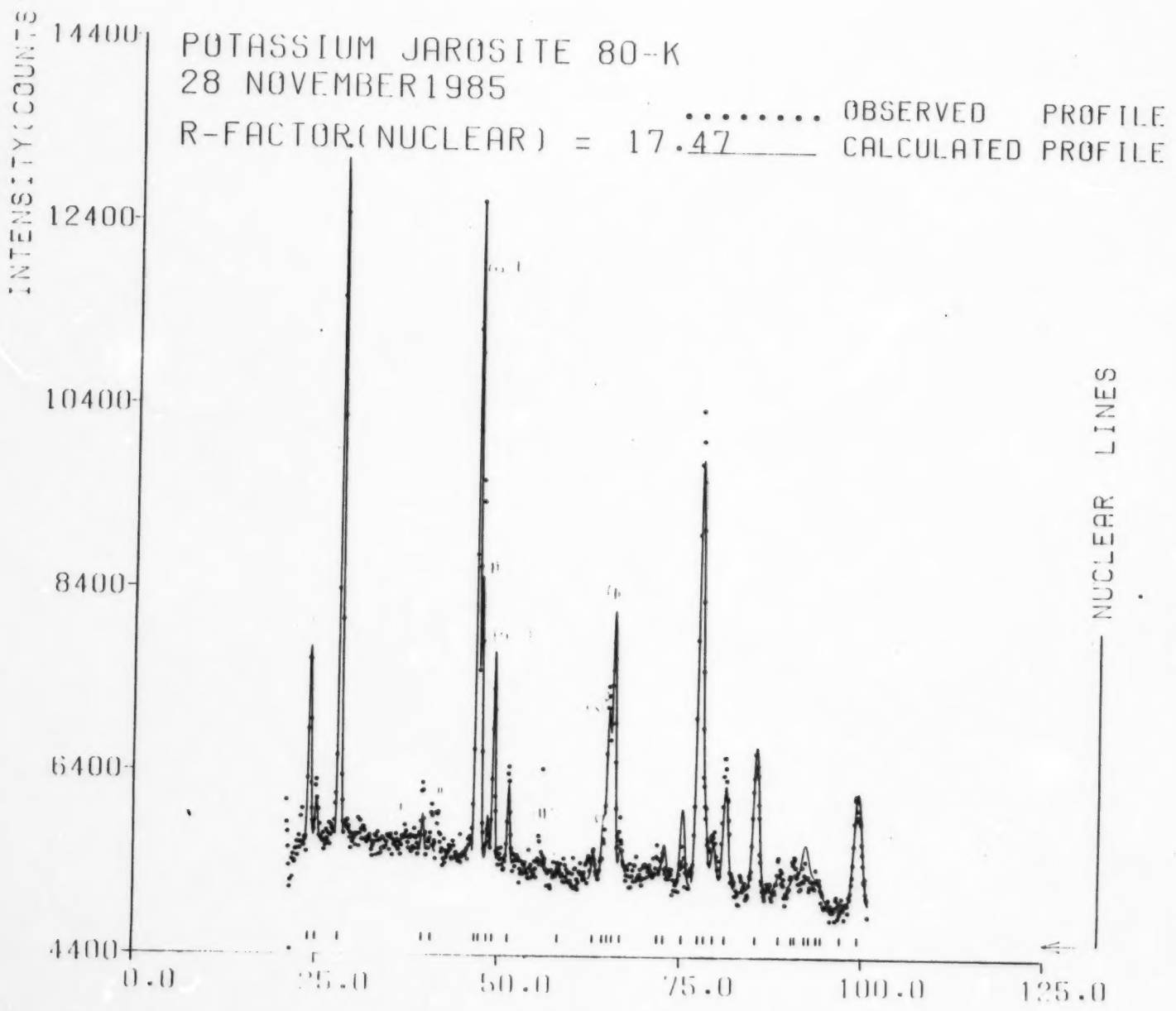
Fig. 1 - Nomenclature des cellules

Les cases numérotées correspondent aux cellules unité dans un cristal. Le point central en (a) est le point (0,0,0) et en (b): (0,0,1)

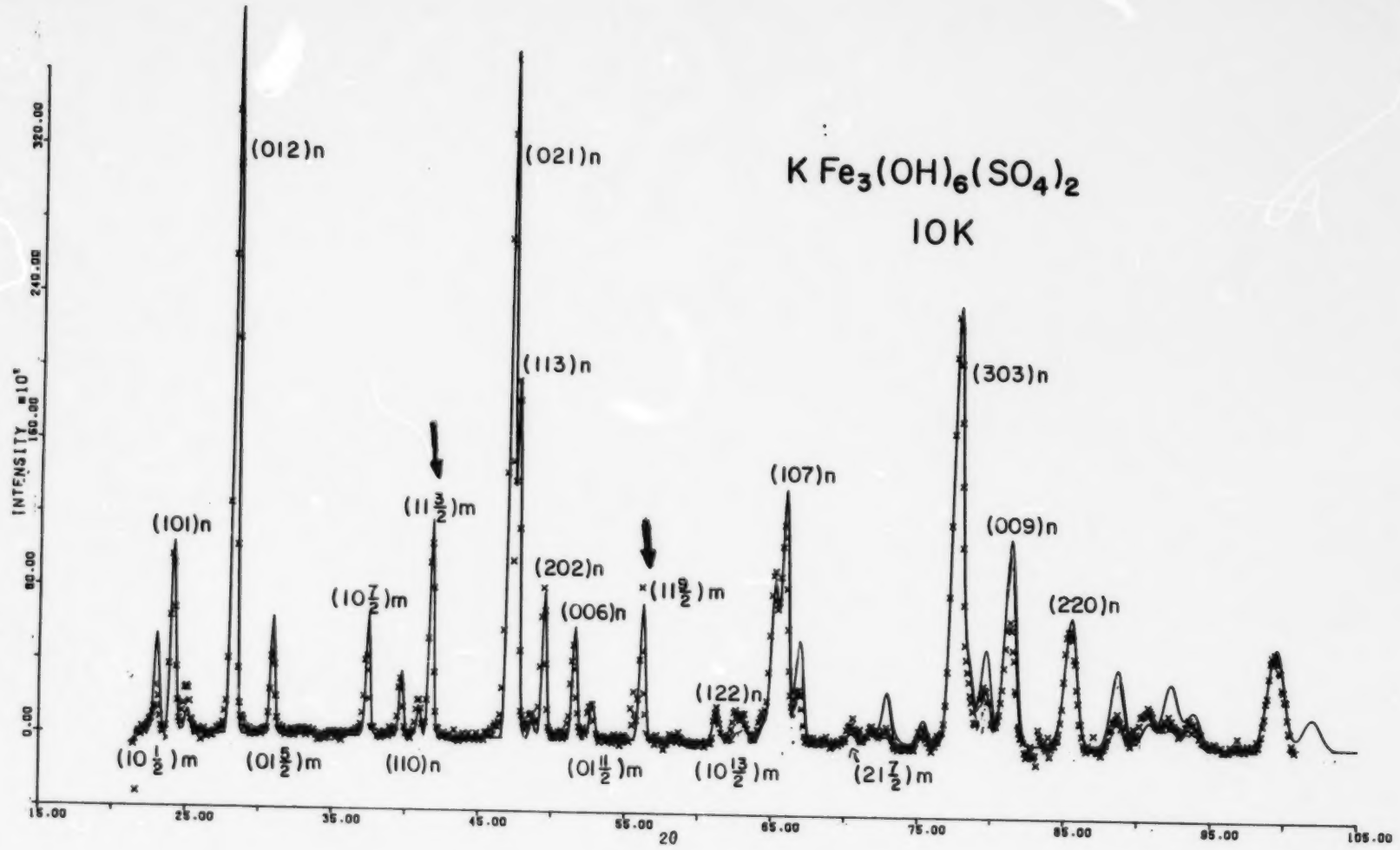


$K\,Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$

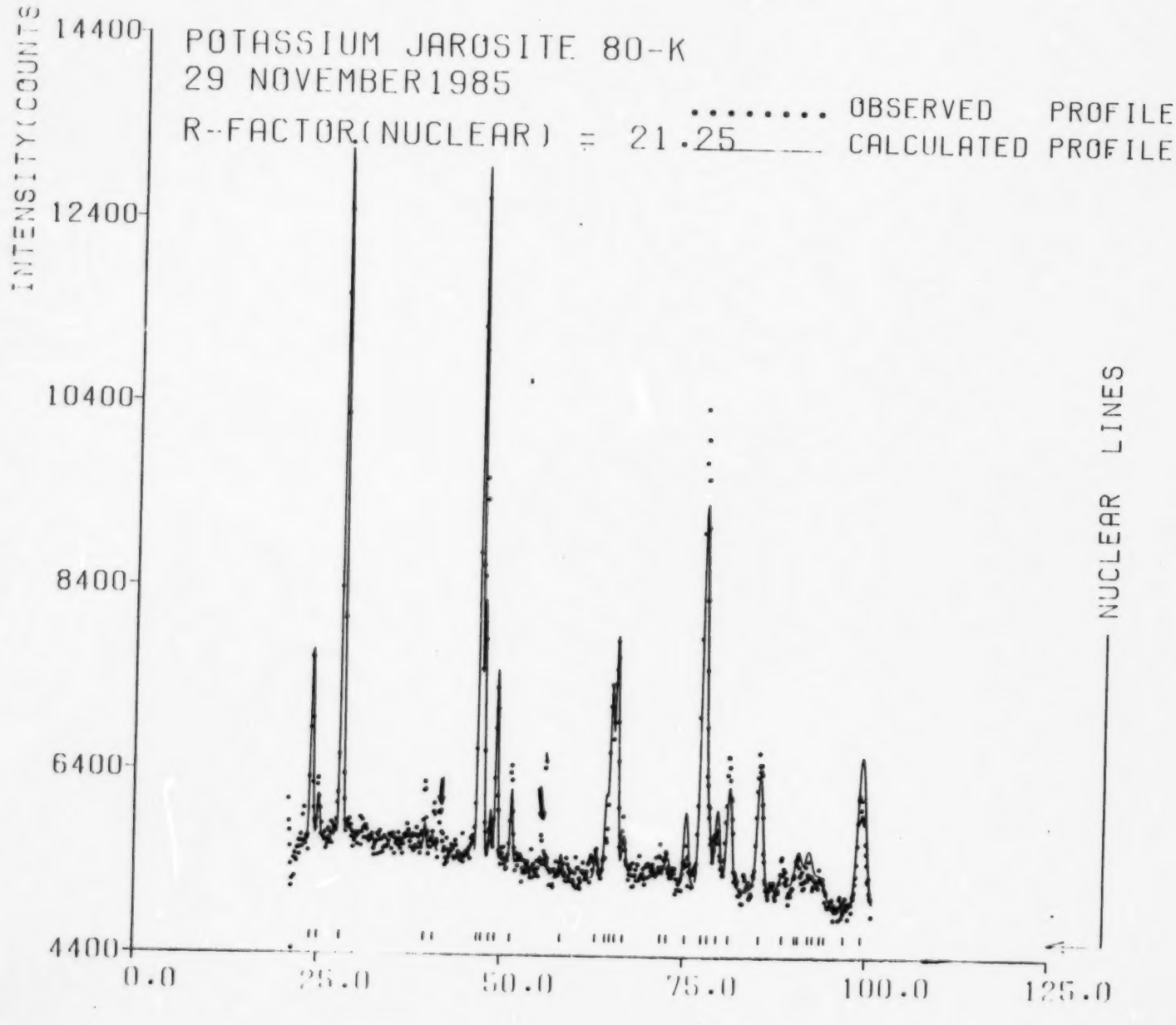
Fig. 2 - Numératage des positions dans la cellule unité du jarosite de potassium



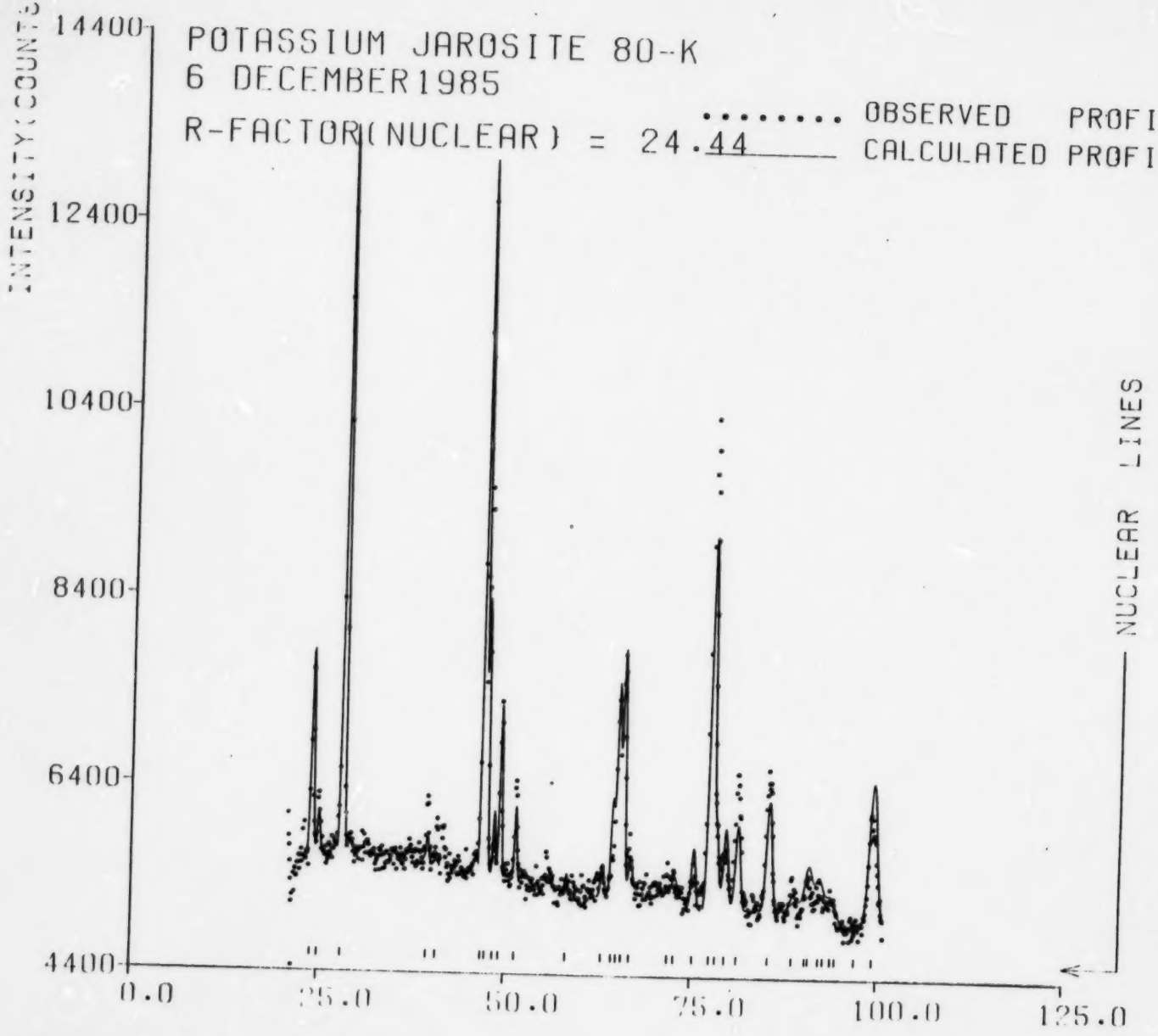
Graphique 1 - Jarosite de potassium à 80°K. R(total) est près de R(expected), mais les B et le Q sont négatifs, ainsi les résultats ne sont pas valides



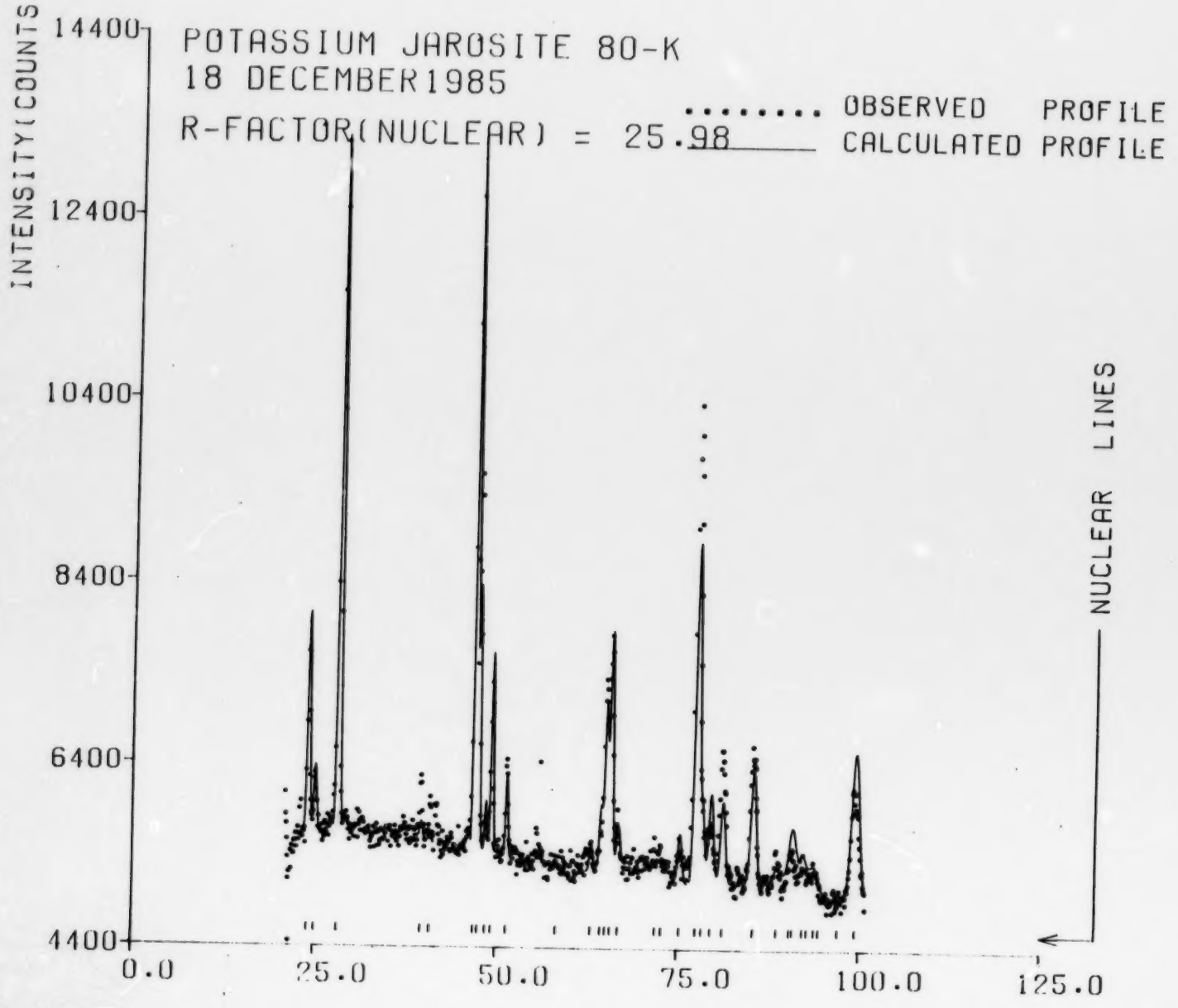
Graphique 2 - Jarosite de potassium à 10°K. Les flèches indiquent les pics magnétiques présents aussi à 80°K



Graphique 3 - Jarosite de potassium avant d'exclure les pics d'origine magnétique



Graphique 4 - Jarosite de potassium après avoir exclus les pics d'origine magnétique



Graphique 5 - Jarosite de potassium à 80°K. Le meilleur lissage réaliste obtenu